

BE

2 / 2 WPAT - ©Thomson Derwent - image

AN - 1998-273301 [25]

XA - C1998-085341

XP - N1998-214600

TI - Improving sensitivity of photographic emulsions using cyanine dyes - with e.g. indolyl, iso-indolyl or carbazolyl substituents on benzo nucleus of benzothiazole group

DC - E23 G06 P83

PA - (GEVA) AGFA-GEVAERT AG

IN - MISSFELDT M

NP - 3

NC - 3

PN - DE19646855 A1 19980514 DW1998-25 G03C-007/392 16p *

AP: 1996DE-1046855 19961113

JP10161265 A 19980619 DW1998-35 G03C-001/14 16p

AP: 1997JP-0320616 19971107

US5922526 A 19990713 DW1999-34 G03C-001/14

AP: 1997US-0964281 19971104

PR - 1996DE-1046855 19961113

IC - G03C-001/14 G03C-007/392 C09B-023/00 G03C-007/00 C07D-417/14

AB - DE19646855 A

The Ag halide emulsion layer of a photographic material is spectrally-sensitised with a benzothiazole-containing cyanine dye which can have an indolyl, isoindolyl or carbazolyl substituent on the benzo nucleus and which is of formula (I) where R1 - R3 and R6 - R9 = H, halogen, alkyl, MeO, aryl, 1-, 2- or 3-pyrrolyl, 2- or 3-furanyl, 2- or 3-thienyl, 1- or 2-indolyl or N-carbazolyl or R7 together with R6 or R8 completes an optionally substituted benzene or naphthalene ring system; R4 and R5 = alkyl, sulpho-alkyl, carboxyalkyl, -(CH2)n-SO2-NH-SO2-alkyl, -(CH2)n-SO2-NH-CO-alkyl, -(CH2)n-CO-NH-SO2-alkyl or -(CH2)n-CO-NH-CO-alkyl, with n = 1-6; X = -O-, -S-, -Se- or -N(R10)-; R10 = optionally substituted alkyl; L1 - L3 = optionally substituted methine optionally forming part of one or more carbocyclic rings; A = H or an aromatic residue or completes a condensed benzene ring with B; B = group completing a condensed benzene ring either with C or A; C = H or an aromatic residue or completes a condensed benzene ring with D or B; D = H or an aromatic residue or completes a condensed benzene ring with C; Q = an anion or cation for charge balance; and m = 1, 2, 3 or 4.

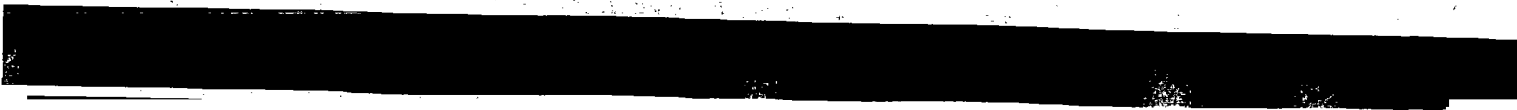
More than one compound (I) can be used and a specified cyanine dye can also be present.

ADVANTAGE - (I) give better spectral sensitivity than do the corresponding cyanine dyes with pyrrole substituents. Further, the sensitisation is stable in the green range 530-590 nm and in the red and IR ranges. (Dwg.0/0)

MC - CPI: E25-B02 G06-F01 G06-H07A

UP - 1998-25

UE - 1998-35; 1999-34



2 / 2 WPAT - ©Thomson Derwent - image

AN - 1998-273301 [25]

XA - C1998-085341

XP - N1998-214600

TI - Improving sensitivity of photographic emulsions using cyanine dyes - with e.g. indolyl, iso-indolyl or carbazolyl substituents on benzo nucleus of benzothiazole group

DC - E23 G06 P83

PA - (GEVA) AGFA-GEVAERT AG

IN - MISSFELDT M

NP - 3

NC - 3

PN - DE19646855 A1 19980514 DW1998-25 G03C-007/392 16p *

AP: 1996DE-1046855 19961113

JP10161265 A 19980619 DW1998-35 G03C-001/14 16p

AP: 1997JP-0320616 19971107

US5922526 A 19990713 DW1999-34 G03C-001/14

AP: 1997US-0964281 19971104

PR - 1996DE-1046855 19961113

IC - G03C-001/14 G03C-007/392 C09B-023/00 G03C-007/00 C07D-417/14

AB - DE19646855 A

The Ag halide emulsion layer of a photographic material is spectrally-sensitised with a benzothiazole-containing cyanine dye which can have an indolyl, isoindolyl or carbazolyl substituent on the benzo nucleus and which is of formula (I) where R1 - R3 and R6 - R9 = H, halogen, alkyl, MeO, aryl, 1-, 2- or 3-pyrrolyl, 2- or 3-furanyl, 2- or 3-thienyl, 1- or 2-indolyl or N-carbazolyl or R7 together with R6 or R8 completes an optionally substituted benzene or naphthalene ring system; R4 and R5 = alkyl, sulpho-alkyl, carboxyalkyl, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-SO_2-alkyl$, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-CO-alkyl$, $-(CH_2)_n-CO-NH-SO_2-alkyl$ or $-(CH_2)_n-CO-NH-CO-alkyl$, with $n = 1-6$; X = -O-, -S-, -Se- or -N(R10)-; R10 = optionally substituted alkyl; L1 - L3 = optionally substituted methine optionally forming part of one or more carbocyclic rings; A = H or an aromatic residue or completes a condensed benzene ring with B; B = group completing a condensed benzene ring either with C or A; C = H or an aromatic residue or completes a condensed benzene ring with D or B; D = H or an aromatic residue or completes a condensed benzene ring with C; Q = an anion or cation for charge balance; and $m = 1, 2, 3$ or 4 .

More than one compound (I) can be used and a specified cyanine dye can also be present.

ADVANTAGE - (I) give better spectral sensitivity than do the corresponding cyanine dyes with pyrrole substituents. Further, the sensitisation is stable in the green range 530-590 nm and in the red and IR ranges. (Dwg.0/0)

MC - CPI: E25-B02 G06-F01 G06-H07A

UP - 1998-25

UE - 1998-35; 1999-34





⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 196 46 855 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶
G 03 C 7/392
// C07D 417/14,
417/06,421/14

⑳ Aktenzeichen: 196 46 855.8
㉑ Anmeldetag: 13. 11. 96
㉒ Offenlegungstag: 14. 5. 98


DE 196 46 855 A 1

㉗ **Anmelder:**
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

㉘ **Erfinder:**
Mißfeldt, Michael, Dr., 42799 Leichlingen, DE

⑤④ **Farbfotografisches Material**

⑤⑦ Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, deren Silberhalogenidemulsion mit einem Cyaninfarbstoff spektral sensibilisiert ist, weist erhöhte

Empfindlichkeit auf.  -In Formel I bedeuten

R¹, R², R³, R⁶ bis R⁹ (gleich oder verschieden): H, Halogen, Alkyl, Methoxy, Aryl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Indolyl, 2-Isoindolyl oder N-Carbazolyl;

oder R⁷ zusammen mit R⁶ oder R⁸ den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten ankondensierten Benzolringes oder Naphthalinring-systems;

R⁴ und R⁵ (gleich oder verschieden): Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, -(CH₂)_n-SO₂-NH-SO₂-Alkyl, -(CH₂)_n-SO₂-NH-CO-Alkyl, -(CH₂)_n-CO-NH-SO₂-Alkyl oder -(CH₂)_n-CO-NH-CO-Alkyl (n = 1-6);

X-O-, -S-, -Se- oder -NR¹⁰ (R¹⁰ = gegebenenfalls substituiertes Alkyl);

L¹, L², L³ substituierte oder unsubstituierte Methingruppen, die Bestandteile eines oder mehrerer carbocyclischer Ringe sein können;

A H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit B den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

B entweder zusammen mit A oder zusammen mit C den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

C H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit B oder D den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten ...

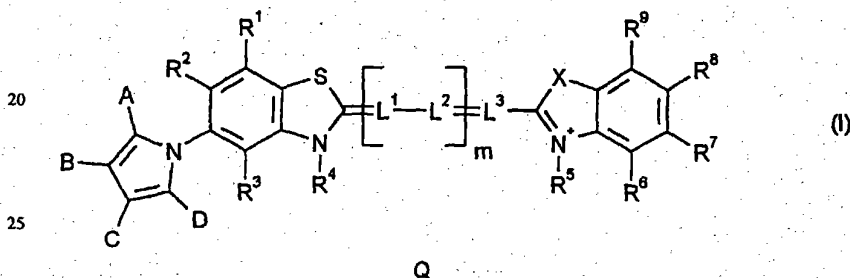
DE 196 46 855 A 1

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsions-
schicht, die mit einem Cyaninfarbstoff spektral sensibilisiert ist.

Die Verbesserung der spektralen Empfindlichkeit fotografischer Materialien ist eine permanente Herausforderung.
Durch Verwendung von Polymethinfarbstoffen ist es möglich, die Empfindlichkeit über den Eigenempfindlichkeitsbe-
reich hinaus zu erweitern. Hierfür sind Cyanine besonders geeignet. In EP-A-0 599 383 und EP-A-0 599 384 werden
Benzthiazolmonomethincyanine beschrieben, welche mindestens einen 5-gliedrigen Heterocyclus (furanyl, thienyl, pyr-
rolyl) als Substituent am Benzokern tragen und auf Silberhalogenid-Emulsionen zu guten spektralen Empfindlichkeiten
führen.

Es wurde gefunden, daß durch Verwendung von benzthiazolhaltigen Cyaninen der allgemeinen Formel I, welche min-
destens einen substituierten oder unsubstituierten Indolyl- bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Isoindolyl-
bzw. einen substituierten oder unsubstituierten Carbazolylsubstituenten am Benzokern tragen, im Vergleich zu den ent-
sprechenden Cyaninfarbstoffen mit Pyrrolsubstituenten höhere spektrale Empfindlichkeiten erzielt werden.

15



worin bedeuten:

R^1, R^2, R^3, R^6 bis R^9 (gleich oder verschieden): H, Halogen, Alkyl, Methoxy, Aryl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Indolyl, 2-Isoindolyl oder N-Carbazolyl; oder R^7 zusammen mit R^6 oder R^8 den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten ankondensierten Benzolringes oder Naphthalinringes;

R^4 und R^5 (gleich oder verschieden): Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-SO_2-Alkyl$, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-CO-Alkyl$, $-(CH_2)_n-CO-NH-SO_2-Alkyl$, oder $-(CH_2)_n-CO-NH-CO-Alkyl$ ($n = 1-6$);

X -O-, -S-, -Se- oder $-NR^{10}$ (R^{10} = gegebenenfalls substituiertes Alkyl);

L^1, L^2, L^3 substituierte oder unsubstituierte Methingruppen, die Bestandteile eines oder mehrerer carbocyclischer Ringe sein können;

A H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit B den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

B entweder zusammen mit A oder zusammen mit C den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

C H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit B oder D den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

D H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit C den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

Q ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Anion oder Kation;

m 1, 2, 3, oder 4.

Ein durch einen der Reste R^1 bis R^3 und R^6 bis R^9 dargestellter Alkylrest ist geradkettig oder verzweigt und enthält bis zu 4 C-Atome. Bevorzugtes Beispiel hierfür ist Methyl. Ein durch R^4 oder R^5 dargestellter oder darin enthaltener Alkylrest ist geradkettig oder verzweigt und enthält bis zu 6 C-Atome.

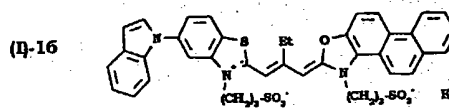
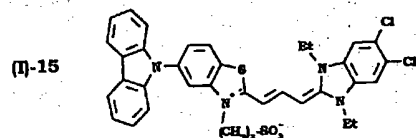
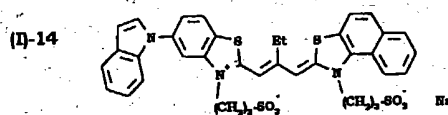
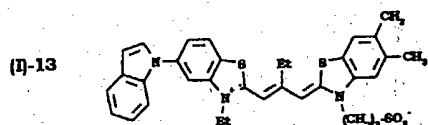
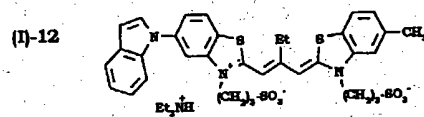
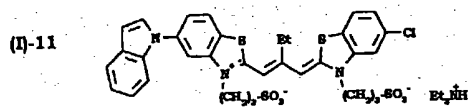
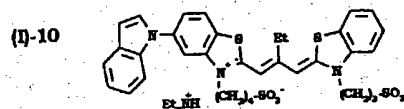
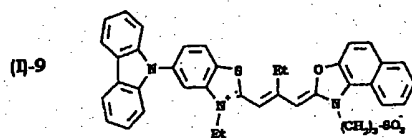
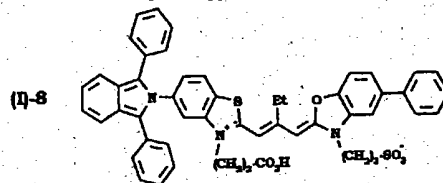
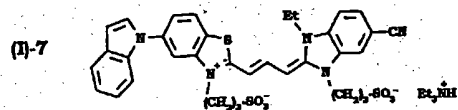
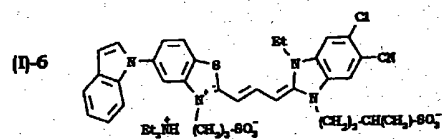
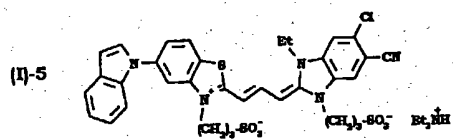
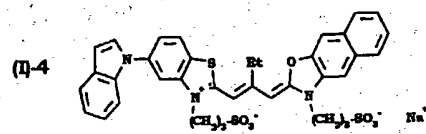
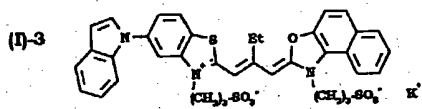
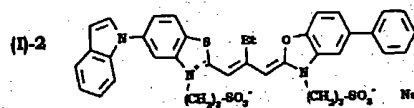
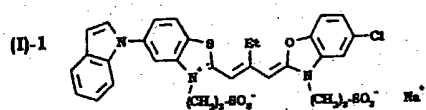
Ein durch einen der Reste R^1 bis R^3 und R^6 bis R^9 dargestellter Arylrest ist vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl, z. B. mit Halogen, Alkyl und/oder Alkoxy substituiertes Phenyl.

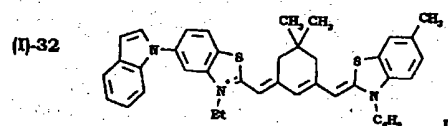
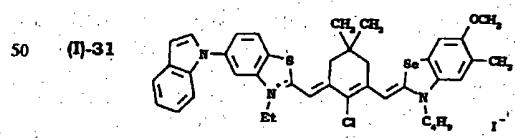
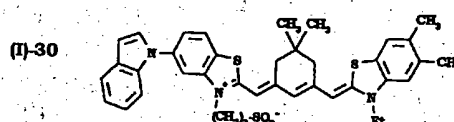
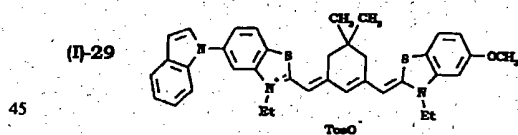
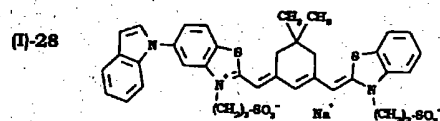
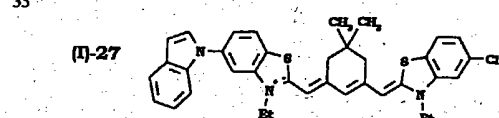
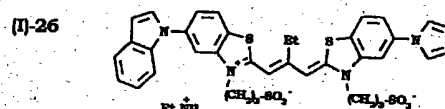
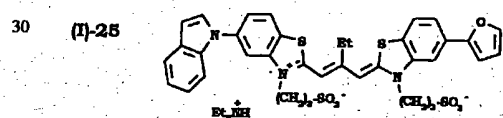
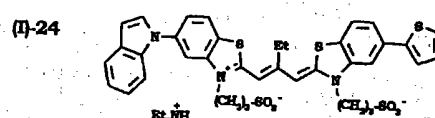
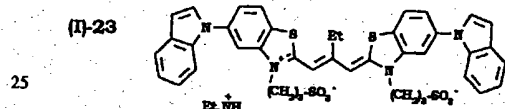
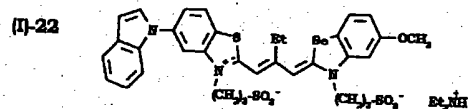
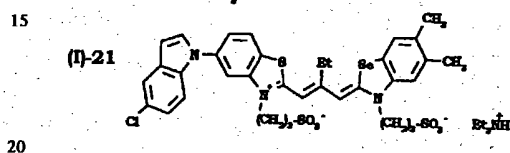
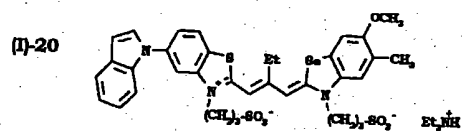
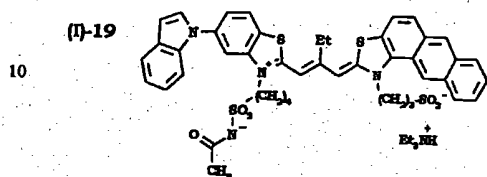
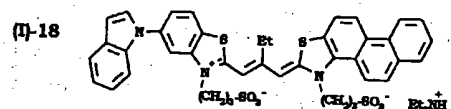
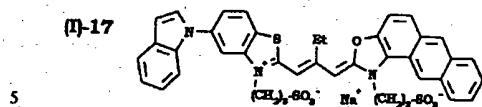
Beispiele für Substituenten an einem unter Beteiligung von zweien der Reste R^6, R^7 und R^5 vervollständigten ankondensierten Benzolring oder Naphthalinringesystem sind Halogen, insbesondere Chlor, Alkyl und Alkoxy.

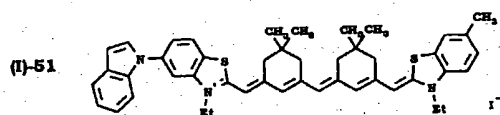
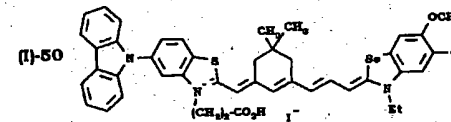
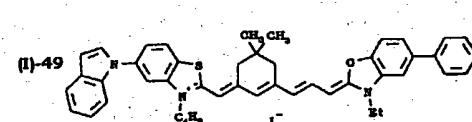
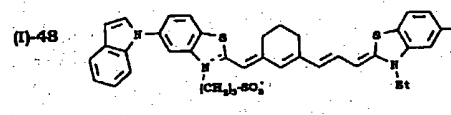
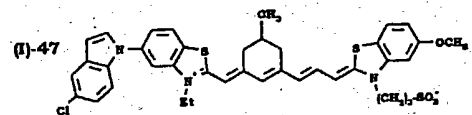
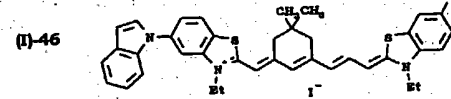
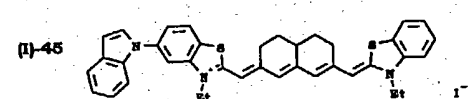
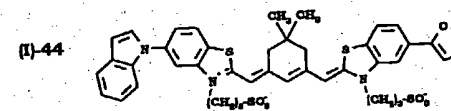
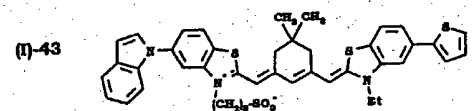
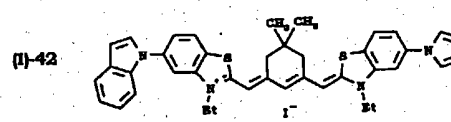
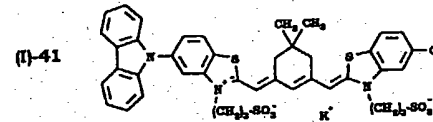
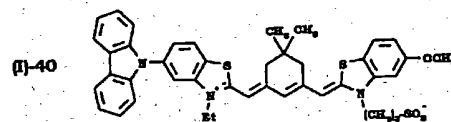
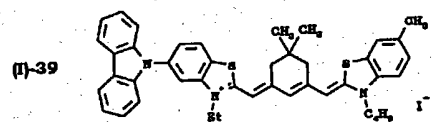
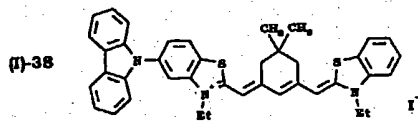
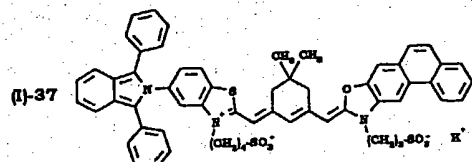
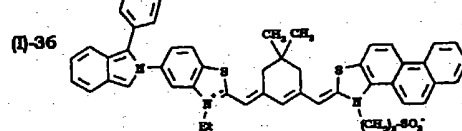
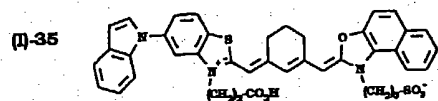
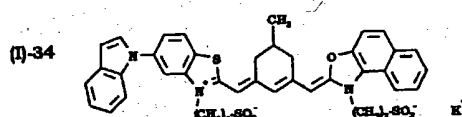
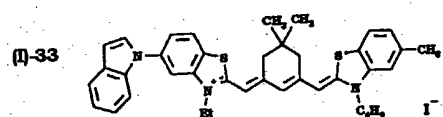
Wenn unter Beteiligung von A und B ein ankondensierter Benzolring vervollständigt wird, dann stehen C und D vorzugsweise für H oder beide zusammen ebenfalls für den zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes erforderlichen Rest. Wenn unter Beteiligung von B und C ein ankondensierter Benzolring vervollständigt wird, dann steht bevorzugt mindestens einer der Reste A und D für einen aromatischen Rest. Ein durch A, C, oder D dargestellter aromatischer Rest ist insbesondere ein unsubstituierter Phenylrest oder ein Phenylrest, der beispielsweise mit Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiert ist. Ein unter Beteiligung von zweien der Reste A, B, C und D vervollständigter ankondensierter Benzolring kann substituiert sein, z. B. mit Halogen, Alkyl oder Alkoxy.

Geeignete Beispiele für erfindungsgemäße Sensibilisatoren werden nachfolgend aufgeführt.

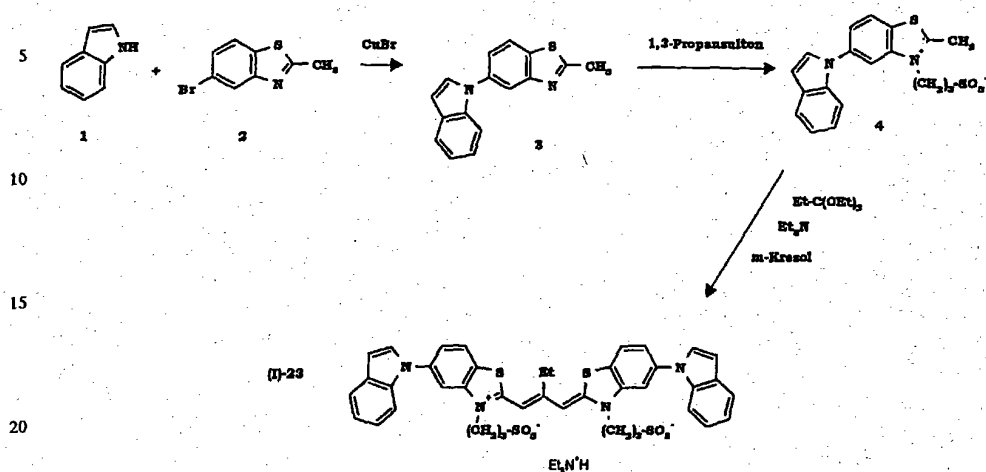
65







Synthese des Farbstoffes (I)-23



25 Die Synthese von 3 aus 1 und 2 erfolgte analog nach der in J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1989, 2407 beschriebenen Methode.

Herstellung des Quartärsalzes 4

30 2.64 g (10 mmol) 3 werden in 5 ml Dichlorbenzol mit 1.22 g (10 mmol) 1,3-Propansulfon 6 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 30 ml Aceton zu, refluxiert 0.5 h, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, saugt ab, wäscht gründlich mit Aceton nach und kocht ohne zwischenzeitliches Trocknen mit 30 ml Methanol 1 h aus. Ausbeute: 2.68 g (69.3% d. Th.).

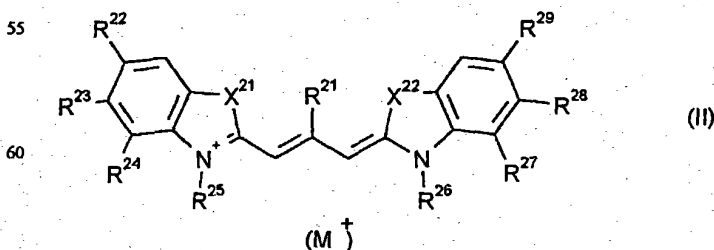
Herstellung des Farbstoffes (I)-23

35 1.93 g (10 mmol) 4 werden in 10 ml m-Kresol heiß gelöst und bei ca. 100°C Innentemperatur mit 5.29 g (30 mmol) Orthopropionsäuretriethylester versetzt und 15 min bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man eine Lösung von 1.93 g (10 mmol) 4, gelöst in 10 ml m-Kresol, zu und dosiert bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min 1.78 ml (12.8 mmol) Triethylamin zu. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Farbstofflösung innerhalb von 45 min in 75 ml Aceton eingetragen. Man läßt über Nacht den Farbstoff auskristallisieren, saugt ab und wäscht gründlich mit Aceton nach. Der Rohfarbstoff wird in 60 ml Methanol heiß gelöst, heiß filtriert, mit 30 ml Aceton versetzt. Man läßt den Farbstoff über Nacht auskristallisieren, saugt ab und wäscht gründlich mit Aceton. Nach Trocknen im Vakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz erhält man 5.02 g (55% d. Th.) Farbstoff.

45 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Cyanine gelingt auch durch die Anwendung der Synthesemethoden, die in "TKE CYANINE DYES AND RELATED COMPOUNDS" von Frances M. Hamer Interscience Publishers (1964) beschrieben werden.

Mit den erfindungsgemäßen Sensibilisierungsfarbstoffen wird nicht nur eine zu hoher Empfindlichkeit führende, sondern auch eine stabile Sensibilisierung im grünen Spektralbereich zwischen 530–590 nm, im roten Spektralbereich zwischen 600–680 nm bzw. 680–750 nm und im infraroten Spektralbereich erreicht.

50 Zu noch höherer Empfindlichkeit gelangt man, wenn zu einem Cyaninfarbstoff der Formel I ein oder zwei Cyaninfarbstoffe der Formel II zugemischt werden:



worin bedeuten:

X²¹, X²² -O-, -S-, -Se- oder -NR¹⁰ (R¹⁰ = Alkyl, vorzugsweise Ethyl);

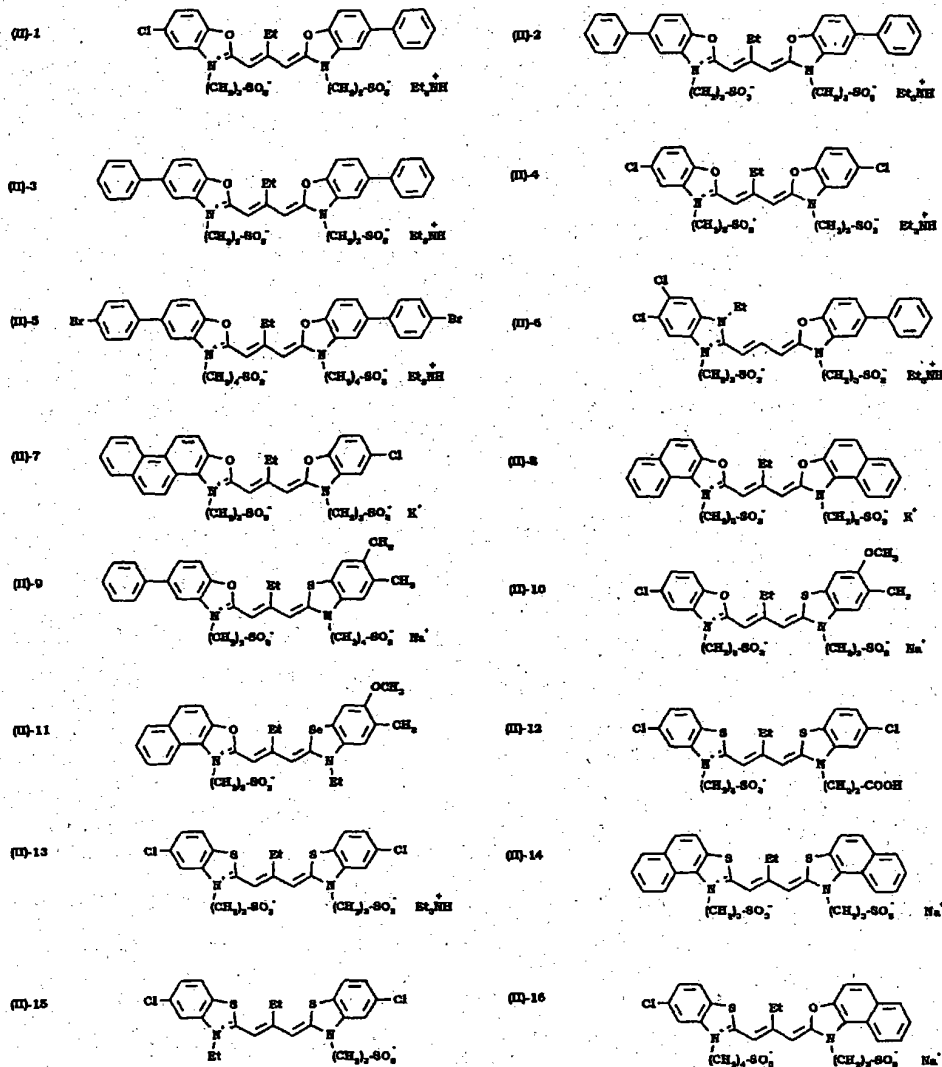
R²¹ H, Methyl oder Ethyl;

R²², R²³, R²⁴, R²⁷, R²⁵, R²⁹ H, Halogen (vorzugsweise Chlor), -CN, -CF₃, Alkyl (vorzugsweise Methyl), Alkoxy (vorzugsweise Methoxy) oder Aryl (vorzugsweise unsubstituiertes Phenyl oder Phenyl, das beispielsweise mit Halogen oder Alkyl substituiert ist); oder R²³ zusammen mit R²² oder R²⁴ bzw. R²⁸ zusammen mit R²⁷ oder R²⁹ erforderliche Reste zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Naphthoazols, Anthraazols oder Phenanthroazols;

R²⁵ und R²⁶ (gleich oder verschieden): Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, -(CH₂)_n-SO₂-Alkyl, -(CH₂)_n-SO₂-NH-CO-Alkyl, -(CH₂)_n-CO-NH-SO₂-Alkyl, oder -(CH₂)_n-CO-NH-CO-Alkyl (n = 1-6);

M⁺ ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Kation.

Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe sind:



Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbmpfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rot empfindliche, grün empfindliche und blau empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihen-

folge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teil schichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teil schichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183–193 beschrieben.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; die Gelbfilterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörnchen und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromididemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farentwickleroxidaionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z. B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weißstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

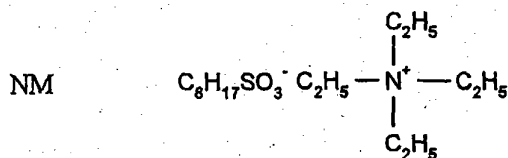
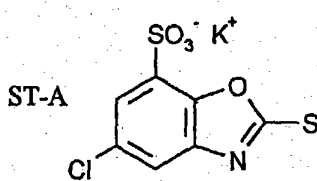
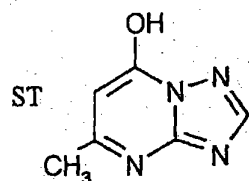
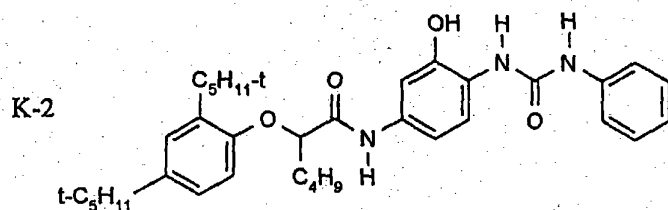
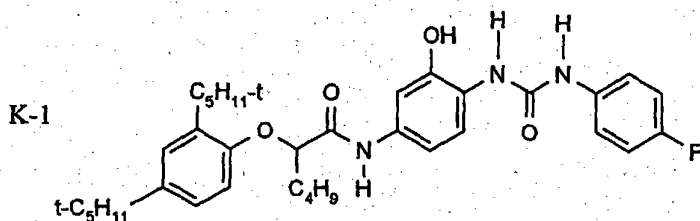
Beispiele

Beispiel 1

Unter Verwendung des Sensibilisierungsfarbstoffes I-23 wurde ein lichtempfindliches fotografisches Material wie

folgt erstellt:

Zu 100 g einer Silberbromidemulsion mit 10 mol-% AgI mit breiter Korngrößenverteilung und einem Volumenschwerpunkt von 1.41 μm werden 41.3 mg eines Stabilisators ST, gelöst in 6.88 g Wasser und 0.12 g NaOH, hinzugegeben. Nach 45 min Rühren bei 45°C werden 24.5 mg I-23 (26.8 μmol) gelöst in 25 ml Methanol zugegeben und weitere 15 min bei 40°C gerührt. Man gibt anschließend 20 mg ST-A, gelöst in 4 g Wasser zu, rührt 10 min bei 40°C, gibt dann unter Rühren 1.26 g des Kupplers K-1 und 1.89 g des Kupplers K-2, beide zusammen in 50.4 g Wasser, 3.15 g Trikresylphosphat und 0.22 g Netzmittel NM emulgiert, zu. Nach Zugabe von 120.0 ml 5 gew.-%iger wäßriger Gelatine und 100 ml Wasser gibt man noch 81 mg Netzmittel NM, gelöst in einem Gemisch aus 1.6 ml Wasser und 0.4 ml Methanol hinzu. Nach weiteren 15 min wird die Emulsion vergossen und anschließend gehärtet.

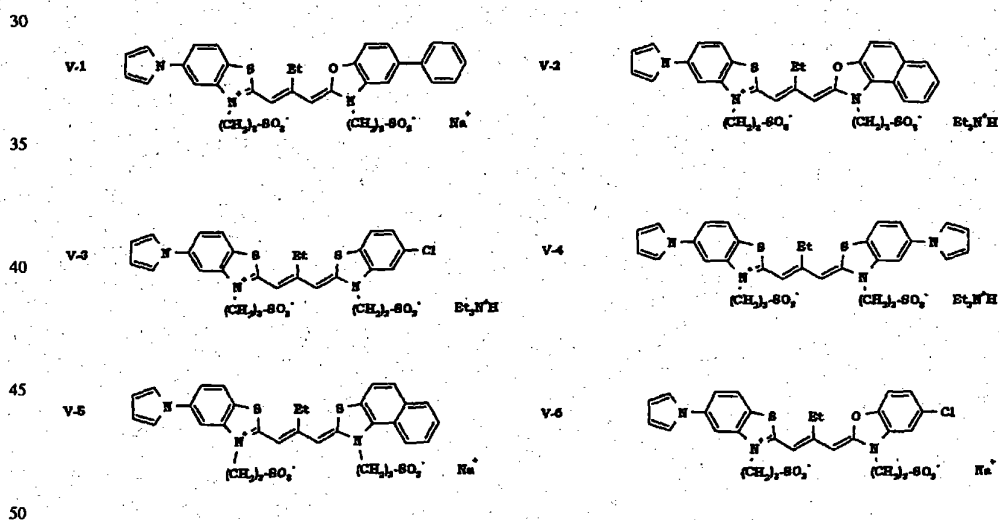


In gleicher Weise wurden weitere Materialien hergestellt mit dem Unterschied, daß anstelle des erfindungsgemäßen Sensibilisierungsfarbstoff I-23 andere Sensibilisierungsfarbstoffe verwendet wurden; in allen Fällen wurde die gleiche Farbstoffmenge (26.8 μmol) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Von den so hergestellten Materialien wurde die Empfindlichkeit bestimmt. Hierzu wurden Proben der Materialien hinter einem Verlaufskeil belichtet und einer Colornegativverarbeitung gemäß "The Journal of Photographic Science, 1974, Seiten 597, 598" unterworfen.

Tabelle 1

Farbstoff	Empfindlichkeit*	Probenart
(I)-3	0.93	Erfindung
(I)-11	0.99	Erfindung
(I)-2	0.93	Erfindung
(I)-14	1.00	Erfindung
(I)-23	1.00	Erfindung
V-1	0.78	Vergleich
V-2	0.81	Vergleich
V-3	0.83	Vergleich
V-4	0.88	Vergleich
V-5	0.90	Vergleich

* Empfindlichkeit auf die von 1-23 normiert.



Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden die Empfindlichkeiten von entsprechend hergestellten Materialien bestimmt, die zusätzlich mit einem Sensibilisierungsfarbstoff der Formel I oder II sensibilisiert wurden. Die Gesamtmenge jedes Farbstoffpaares, auch die der Vergleichskombinationen, beträgt 26.8 μmol . Die erzielten Empfindlichkeitswerte sind in Tabelle 2 dargestellt.

DE 196 46 855 A 1

Tabelle 2

Farbstoffmischung	Mischungsverhältnis	Empfindlichkeit*	Probenart
(I)-3/(I)-11	1/1	0.96	Erfindung
(I)-2/(I)-11	1/2	0.98	Erfindung
(I)-3/(I)-23	1/2	0.98	Erfindung
(I)-3/(II)-15	1/2.5	1.00*	Erfindung
(I)-2/(II)-13	1/3	0.92	Erfindung
(II)-16/(I)-23	1/2	0.90	Erfindung
V-2/V-3	1/1	0.86	Vergleich
V-1/V-3	1/2	0.88	Vergleich
V-2/V-4	1/2.5	0.85	Vergleich
V-2/(II)-15	1/3	0.87	Vergleich
V-1/(II)-13	1/2	0.83	Vergleich
(II)-16/V-4	1/1	0.92	Vergleich

* Empfindlichkeit auf die der Kombination (I)-3/(I)-23 normiert.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden die Empfindlichkeiten von entsprechend hergestellten Materialien bestimmt, die zusätzlich mit einem oder zwei Sensibilisierungsfarbstoffen der Formel II oder zusätzlich mit einem oder zwei Sensibilisierungsfarbstoffen der Formel I sensibilisiert wurden. Die Gesamtmenge aller drei Sensibilisatoren eines jeden Tripels ist auf 26,8 µmol normiert.

Von den so hergestellten Materialien wurde die Empfindlichkeit bestimmt. Die erzielten Empfindlichkeitswerte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

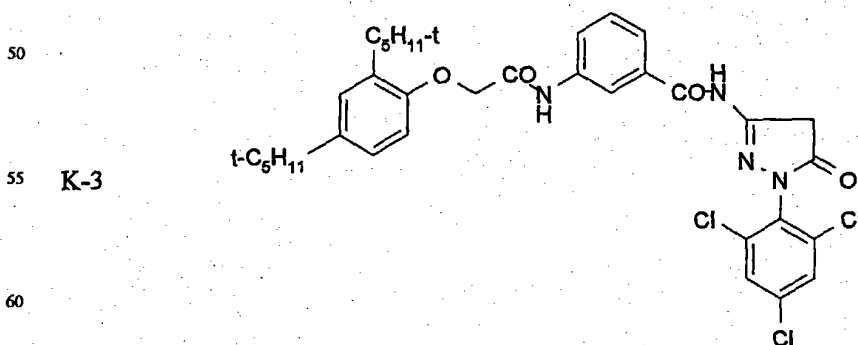
Farbstoffmischung	Mischungsverhältnis	Empfindlichkeit*	Probenart
(I)-1/(I)-23/(I)-14	1/3/0.5	1.00*	Erfindung
(I)-2/(I)-23/(II)-14	1/3/0.5	0.98	Erfindung
(II)-16/(I)-23/(II)-14	1/3/0.5	0.95	Erfindung
(II)-11/(I)-11/(I)-14	1/3/0.5	0.97	Erfindung
(II)-11/(I)-11/(II)-14	1/3/0.2	0.94	Erfindung
V-3/V-4/V-5	1/3/0.5	0.86	Vergleich
V-1/V-4/(II)-14	1/3/0.5	0.83	Vergleich
(II)-16/V-4/(II)-14	1/3/0.5	0.80	Vergleich
(II)-11/V-3/V-5	1/3/0.5	0.82	Vergleich
(II)-11/V-3/(II)-14	1/3/0.2	0.77	Vergleich

* Empfindlichkeit auf die der Kombination (I)-1/(I)-23/(I)-14 normiert.

Beispiel 4

Unter Verwendung des Sensibilisierungstriplets (II)-1/(II)-17/(I)-1 wurde ein lichtempfindliches Material wie folgt hergestellt:

Zu 1 kg einer Silberbromidemulsion mit 10 mol-% AgI (Silbergehalt in AgNO_3 ausgedrückt: 201 g pro kg Emulsion) mit breiter Korngrößenverteilung und einem Volumenschwerpunkt von $1.41 \mu\text{m}$ werden 413 mg eines Stabilisators ST, gelöst in 68.8 g Wasser und 1.2 g NaOH, hinzugegeben. Nach 45 min bei Rühren 45°C , werden 145.5 mg ($194.9 \mu\text{mol}$) (II)-1, 0.1%ig gelöst in Phenoxyethanol/Methanol = 2/8, zugegeben, nach weiteren 30 min Rühren bei 40°C werden 27.0 mg ($48.7 \mu\text{mol}$) (II)-17 gelöst in obigem Lösungsmittelgemisch und Konzentration zugegeben und abermals 30 min bei 40°C gerührt, danach wurden 18.0 mg ($24.4 \mu\text{mol}$) (I)-1 in obigem Lösungsmittelgemisch und Konzentration zugegeben. Man gibt anschließend 200 mg ST-A, gelöst in 40 g Wasser zu, rührt 10 min bei 40°C , gibt dann unter Rühren 40 g des Kupfers K-3 in 580 g Wasser und 40 g Trikresylphosphat emulgiert zu. Nach Zugabe von 1200 mg 5 gew.-%iger wäßriger Gelatine gibt man noch 810 mg Netzmittel NM, gelöst in einem Gemisch aus 16 ml Wasser und 4 ml Methanol hinzu. Nach weiteren 15 min wird die Emulsion vergossen und anschließend gehärtet.



In gleicher Weise wurden weitere Materialien hergestellt mit dem Unterschied, daß anstelle des obigen Sensibilisatorngemisches andere Gemische verwendet wurden, wie aus Tabelle 4 ersichtlich. Die Summe aller drei Sensibilisatoren eines jeden Triplets ist auf $268 \mu\text{mol}$ normiert.

Von den so hergestellten Materialien wurde die Empfindlichkeit bestimmt. Hierzu wurden Proben der Materialien hinter einem Verlaufskeil belichtet und einer Colornegativverarbeitung gemäß "The Journal of Photographic Science, 1974,

Seiten 597, 598" unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Farbstoff mischung	Mischungs verhältnis	Empfindlich keit*	Proben art
(II)-1/(II)-17/(I)-1	4/1/0.5	0.99	Erfindung
(II)-1/(II)-17/(I)-2	4/1/0.5	1.00*	Erfindung
(II)-1/(II)-8/(I)-1	4/1/0.5	0.95	Erfindung
(II)-1/(II)-8/(I)-2	4/1/0.5	0.97	Erfindung
(II)-1/(II)-17/(I)-1	4/1/1	0.99	Erfindung
(II)-1/(II)-17/V-1	4/1/0.5	0.87	Vergleich
(II)-1/(II)-17/V-6	4/1/0.5	0.86	Vergleich
(II)-1/(II)-8/V-1	4/1/0.5	0.86	Vergleich
(II)-1/(II)-18/V-6	4/1/0.5	0.90	Vergleich
(II)-1/(II)-17/V-1	4/1/1	0.92	Vergleich

* Empfindlichkeit auf die der Kombination (II)-1/(II)-17/(I)-2 normiert.

Beispiel 5

Emulsionsbereitung und Sensibilisierung

Es werden die folgenden Lösungen jeweils mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 1

4000 g Wasser

500 g Gelatine

Lösung 2

6700 g Wasser

1300 g NaCl

0.4 mg K_2IrCl_6

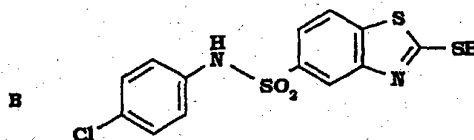
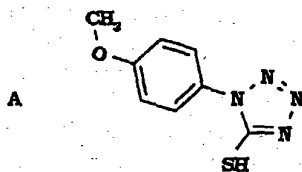
0.2 mg Na_3RhCl_6

Lösung 3

6500 g Wasser

3600 g $AgNO_3$.

Lösung 2 und 3 bei 45°C im Lauf von 70 min bei einem pAg von 7.7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 1 gegeben. Man erhält eine Silberchloridemulsion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0.5 µm. Das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis beträgt 0.14. Die Emulsion wird in bekannter Weise ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine redispersiert, daß das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis 0.56 beträgt. Der Silberhalogenidgehalt beträgt pro kg Emulsion 1.5 mol. Die Emulsion wird bei einem pH-Wert von 5.3 unter Rühren mit 18 µmol Gold(III)chlorid/Mol $AgNO_3$ und 7 µmol $Na_2S_2O_3$ /Mol $AgNO_3$ versetzt. Nach 5 min werden 200 mg der Verbindung A zugesetzt und anschließend 3 h bei 70°C unter Rühren gereift. Nach Abkühlen auf 50°C wird durch Zugabe von 215.8 mg/kg $AgNO_3$ (I)-32 (gelöst in Methanol 0.1%ige Lösung) spektral sensibilisiert und durch Zugabe von 2 g B/kg $AgNO_3$ stabilisiert.



Es wird ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit folgenden Schichten auf einem polyethylenbeschichteten Papierträger hergestellt:

1.) Schicht (rotempfindlich, blaugrünkuppelnd)

Emulsion 0.30 g/m² AgNO₃

5 Blaugrünkuppler K-BG 0.42 g/m²

Trikresylphosphat 0.42 g/m²

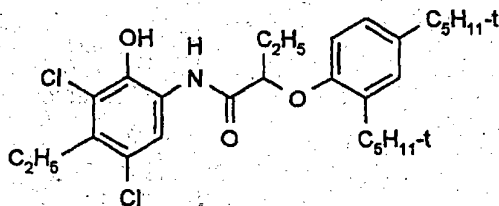
2.) Schutzschicht

Gelatine 1.60 g/m²

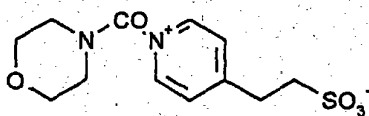
3.) Härtungsschicht

10 Härtungsmittel H 0.20 g/m².

K-BG



H

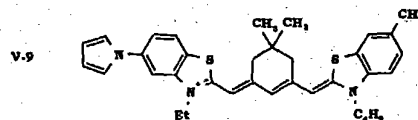
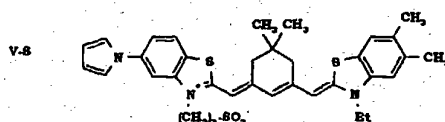
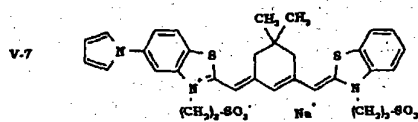


Das Material wird durch einen Stufenkeil 40 ms belichtet und im Prozeß AP 94 verarbeitet.
Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

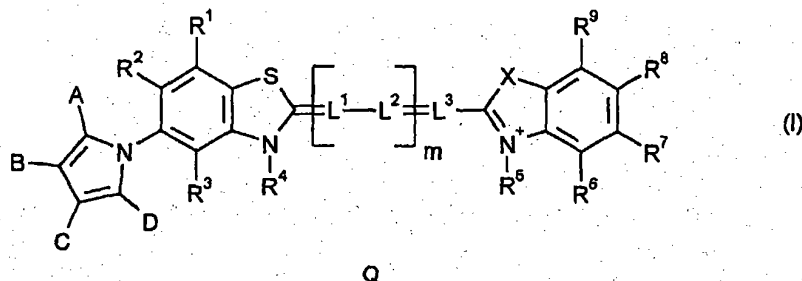
Farbstoff	Empfindlichkeit*	Probenart
(I)-28	0.96	Erfindung
(I)-30	0.95	Erfindung
(I)-32	1.00*	Erfindung
V-7	0.86	Vergleich
V-8	0.88	Vergleich
V-9	0.91	Vergleich

* Empfindlichkeit auf die von (I)-32 normiert.



Patentansprüche

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionschicht, deren Silberhalogenidemulsion mit einem Cyaninfarbstoff spektral sensibilisiert ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Cyaninfarbstoff der Formel I entspricht:



worin bedeuten:

R¹, R², R³, R⁶ bis R⁹ (gleich oder verschieden): H, Halogen, Alkyl, Methoxy, Aryl, 1-Pyrrolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 1-Indolyl, 2-Isoindolyl oder N-Carbazolyl;

oder R⁷ zusammen mit R⁶ oder R⁸ den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten ankondensierten Benzolringes oder Naphthalinringes;

R⁴ und R⁵ (gleich oder verschieden): Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-SO_2-Alkyl$, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-CO-Alkyl$, $-(CH_2)_n-CO-NH-SO_2-Alkyl$, oder $-(CH_2)_n-CO-NH-CO-Alkyl$ (n = 1-6);

X -O-, -S-, -Se- oder -NR¹⁰ (R¹⁰ = gegebenenfalls substituiertes Alkyl);

L¹, L², L³ substituierte oder unsubstituierte Methingruppen, die Bestandteile eines oder mehrerer carbocyclischer Ringe sein können;

A H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit B den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

B entweder zusammen mit A der zusammen mit C den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

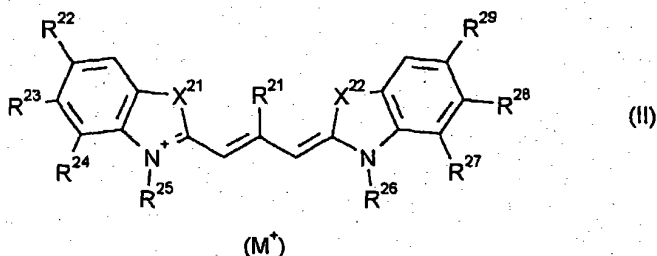
C H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit B oder D den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

D H, einen aromatischen Rest oder zusammen mit C den erforderlichen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes;

Q ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Anion oder Kation;

m 1, 2, 3, oder 4.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion zusätzlich mit mindestens einem Cyaninfarbstoff der Formel II spektral sensibilisiert ist:



worin bedeuten:

X²¹, X²² -O-, -S-, -Se- oder -NR¹⁰ (R¹⁰ = Alkyl);

R²¹ H, Methyl oder Ethyl;

R²², R²³, R²⁴, R²⁷, R²⁸, R²⁹ (gleich oder verschieden): H, Halogen, -CN, -CF₃, Alkyl, Alkoxy oder Aryl; oder R²³ zusammen mit R²² oder R²⁴ bzw. R²⁸ zusammen mit R²⁷ oder R²⁹ erforderliche Reste zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Naphthoazols, Anthraazols oder Phenanthroazols;

R²⁵ und R²⁶ (gleich oder verschieden): Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-SO_2-Alkyl$, $-(CH_2)_n-SO_2-NH-CO-Alkyl$, $-(CH_2)_n-CO-NH-SO_2-Alkyl$ oder $-(CH_2)_n-CO-NH-CO-Alkyl$ (n = 1-6);

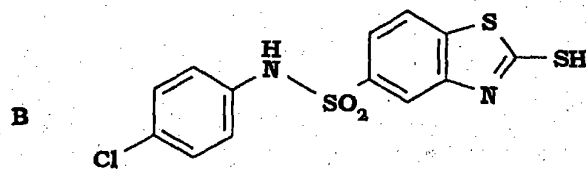
(M*) ein gegebenenfalls zum Ladungsausgleich erforderliches Kation.

3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion zusätzlich mit mindestens einem weiteren Cyaninfarbstoff der Formel I spektral sensibilisiert ist.

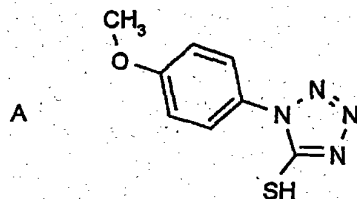
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemul-

sion mit einem der Cyaninfarbstoff der Formel I spektral sensibilisiert ist, worin $m=2$ ist, und daß der Chloridanteil der Silberhalogenidemulsion mindestens 90 mol-% beträgt.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion zusätzlich die Verbindung der Formel B enthält:



6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion zusätzlich die Verbindung der Formel A enthält:



7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion zusätzlich mit mindestens einem Cyaninfarbstoff der Formel I spektral sensibilisiert ist, worin $m=3$ oder 4 ist.